

2. ЕКОЛОГІЯ ДОВКІЛЛЯ

УДК 621.039:66.081.3

Проф. М.С. Мальований, д-р техн. наук;
доц. І.М. Петрушка, канд. техн. наук; аспір. Н.Ю. Малик;
студ. К.І. Петрушка – НУ "Львівська політехніка"

ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВОДНО-РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ДЕРЖАВИ

Визначено основні напрями використання природних дисперсних сорбентів для очищення стічних вод від органічних барвників, розчинників та радіонуклідів. Запропоновано класифікацію методів модифікування монтморилонітових порід залежно від виду та концентрації забруднювача для нейтралізації забруднювачів II-IV класів небезпеки.

Ключові слова: сорбенти, адсорбція, барвники, розчинники, радіонукліди, екологічна безпека.

Постановка проблеми дослідження. Практично всі поверхневі та значна частина підземних водних ресурсів, особливо в районах розташування потужних промислових комплексів, зазнають антропогенного впливу, що підтверджується щорічним зростанням об'ємів скиду умовно та нормативно очищених стічних вод. У 2011 р. в поверхневі водні об'єкти скинуто 8697 млн м³ стічних вод, а частка забруднених стічних вод у загальному водовідведенні у 2011 р. (36,7 %), порівняно з 2010 р., зросла майже на 6 %.

Нагромадження токсичних складових стічних вод створює істотну техногенну небезпеку водно-ресурсному потенціалу держави. Особливо це стосується і стоків, забруднених речовинами, які відносяться до II-IV класу небезпеки, такі як органічні барвники, органічні розчинники та радіонукліди, які є одними з найнебезпечніших для гідросфери. Зменшити концентрацію органічних речовин у стічних водах до граничнодопустимих можливо адсорбцією, зворотнім осмосом, ультрафільтрацією, електродіалізом, іонним обміном [1]. Зі стічних вод легко адсорбуються активованим вугіллям акрилонітрин, анілін, бензин, хлорбензол, циклогексан, крезол, фенол та інші органічні речовини [2, 3].

Розроблені вітчизняними та зарубіжними вченими високоефективні методи очищення на основі процесу адсорбції переважно спрямовані на нейтралізацію одного зі забрудників зі стічних вод. Крім цього, їх широкомасштабне впровадження потребує часткової або повної заміни очисного обладнання. Поряд із синтетичними адсорбентами, які традиційно застосовуються у цих процесах (активоване вугілля, силікагелі, штучні цеоліти), останнім часом проводять дослідження та практичні впровадження як адсорбентів природних дисперсних мінералів [4-6]. Разом з тим постійний інтерес науковців до теоретичних та експериментальних досліджень процесу адсорбції з розчинів на міжфазній межі "тверде тіло – рідина" обумовлений важливістю цього явища для багатьох хімічних, біологічних та геохімічних процесів.

На основі наведеного можна стверджувати, що дослідження, скеровані на розширення спектра використання природних та модифікованих сорбентів для адсорбційного очищення стічних вод від забрудників II-IV класу небезпеки, є актуальними і дають змогу мінімізувати екологічну небезпеку від забруднення гідросфери.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Мінерально-сировинна база України є достатньо вагомою у світовому вимірі, що підтверджує Закон України "Про затвердження загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року". Згідно з техніко-економічними розрахунками, наведеними в програмі, потреба в мінерально-сировинних ресурсах базується на освоєнні новітніх технологій.

До такої мінеральної сировини відносяться і природні сорбенти. Проте їх використання в природоохоронних технологіях (наприкладі бентонітових мінералів) є не часте (4 %), порівняно з іншими галузями, наприклад: ливарне виробництво – 52 %, харчова промисловість – 6 %, сільське господарство – 18 % (рис. 1). Доцільність та перспективність використання природних сорбентів доведено у працях таких вчених школи акад. Д.Р. Овчаренка (Ю.І. Тарасевич, В.В. Манк, Л.В. Мельник).



Рис. 1. Масштаби використання бентонітовмісних глинистих мінералів

Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти, як бентоніт, палигорськіт, глауконіт проявляють високі адсорбційні, каталітичні та іонообмінні властивості й здатні селективно вилучати з водних розчинів речовини різних класів, зокрема і радіоактивні ізотопи. Їхня не токсичність робить можливим використання цих реагентів для потреб різних галузей промисловості. Економічна доцільність використання цих реагентів у різних технологічних процесах зумовлюється:

- наявністю ефективних методів регулювання їхньої геометричної структури та хімічної природи поверхні;
- наявністю в Україні великих промислових родовищ і невисокої вартості мінералів.

Одним з ефективних методів вилучення забруднення практично до будь-якої остаточної концентрації, незалежно від їх хімічної стійкості є сорбційний метод – масообмінним процесом якого можна регулювати та прогнозувати. Саме тому ми вибрали його як перспективний для очищення стоків від забрудників. Найбільш перспективно застосовувати для очищення при-

родні дисперсні сорбенти, які є порівняно недорогими, а тому не потребують регенерації, значно поширеними в надрах України, ефективні у використанні.

Проте, на відміну від авторів [7], ми вважаємо, що з відомих дисперсних сорбентів як потенційні сорбенти потрібно розглядати глинисті мінерали, які здатні під впливом гідратації збільшувати розміри адсорбційних емностей, що створює сприятливі умови для сорбції великих за розміром молекул синтетичних барвників (на відміну від природних цеолітів, які мають жорсткий каркас). Як потенційні сорбенти ми розглядали бентоніти, глауконіти та палигорськіти.

Постановка завдання. Метою роботи є розроблення методичних засад перспективності широкого використання природних сорбентів в екологічно безпечних технологіях очищення стічних вод від забрудників II-IV класу небезпеки, які істотно відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями.

Виклад основного матеріалу. Джерела забруднення стічних вод синтетичними барвниками як на підприємствах, де ці барвники виробляються, так і на підприємствах, де їх використовують у технологічних процесах, можна умовно розділити на 3 групи:

- стічні води, які утворюються на стадіях фільтрування (виділення барвника у технологіях його отримання та відділення пофарбованої субстанції у технологіях фарбування);
- стічні води, які утворюються від промивання технологічного обладнання;
- поверхневі води, забруднені барвником яких створюється внаслідок промивання забруднених поверхонь.

Перші із цих стічних вод є найбільш забрудненими і потребують глибокого очищення. Стічні води від промивання технологічного обладнання є менш концентровані за забрудниками. Що ж до поверхневих вод, то концентрація в них барвника значною мірою залежить від культури виробництва та повноти реалізованих заходів щодо захисту навколишнього середовища від шкідливих факторів виробництва. Аналізуючи дані моніторингу щодо розміщення підприємств-виробників та підприємств-споживачів барвників, можна відзначити дві тенденції відносно їх локалізації (рис. 2):

- зосередження підприємств-виробників відповідно до запасів води та районів розвинутої хімічної промисловості;
- зосередження підприємств-споживачів відповідно до промислово розвинутих районів.

Першу тенденцію можна пояснити значною потребою у технічній воді в виробництві барвників, а також розміщенням підприємств з їх виробництва у місцях наявності сировини, якою часто є продукти хімічної та нафтохімічної промисловості. Щодо другої тенденції, то варто зауважити, що виробництва барвників як важливого, але малотонажного продукту для підприємств-споживачів, не слугують концентраторами розміщення цих підприємств, підприємства-споживачі барвників більше тяжіють до місць збуту готової продукції, хоча важливою умовою залишається для основної кількості цих підприємств барвників також і забезпечення технічною водою.

Якщо ж аналізувати рис. 2 загалом, то здебільшого небезпека забруднення поверхневих вод України стічними водами, що містять синтетичні бар-

вники, відноситься до басейну річки Дніпро. Менша частина підприємств, які можуть виступати потенційними забрудниками поверхневих вод (і які зосереджені в Західній Україні), відносяться до басейну Дністра. Загалом кількість потенційних забрудників поверхневих вод стоками, що містять барвники, досить значна, що підкреслює необхідність розроблення ефективних та недорогих в експлуатації технологій, які дали б змогу очищати стоки від барвників та забезпечити екологічну безпеку України.

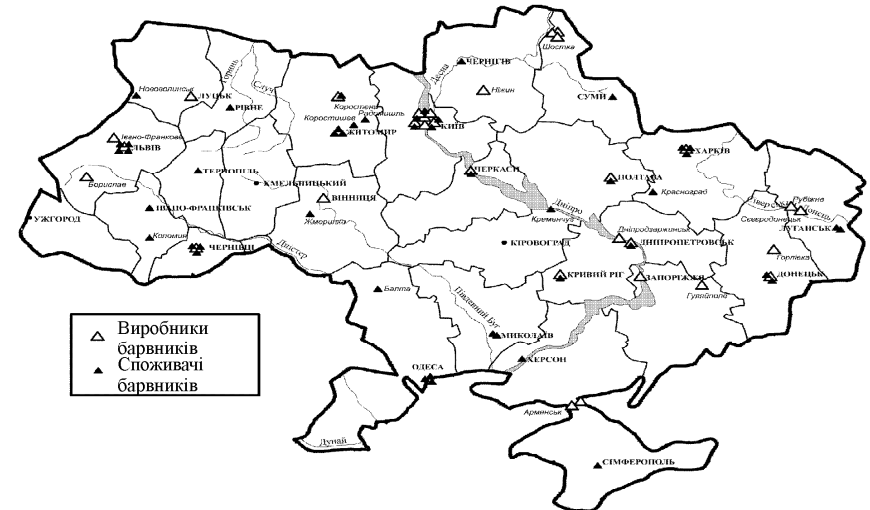


Рис. 2. Моніторинг підприємств-виробників та споживачів органічних барвників в Україні

На нашу думку, такими технологіями можуть бути адсорбційні технології із використанням як адсорбентів природних дисперсних сорбентів. Питомі об'єми стічних вод у різноманітних технологічних операціях фарбувально-обробних виробництв істотно змінюються (коефіцієнт часової нерівномірності знаходиться в межах 1,2-3,0) і становлять від 50 м³/т до 480 м³/т. Ці стічні води є складними гетерогенними системами, які містять суміші в різному фазово-дисперсному стані. Вони мають специфічний колір, ІК сягає 1:13·10³ і більше для відпрацьованих зафарбованих розчинів.

До специфічної категорії забрудників стічних вод відносяться органічні розчинники, які переважно є безбарвними. Ми проводили моніторинг забруднення вод чотирма розчинниками: гексаном, етилацетатом, ізопропанолом та циклопентанолом. У процесі проведення моніторингу ми виходили з того, що утворення стоків, забруднених розчинниками, можливе в двох місцях: місці виготовлення цих розчинників та місці їх використання. Тому проаналізували як технології виготовлення розчинників, так і технології їх застосування.

Гексанові розчинники використовуються в хімічній промисловості для виробництва поліелефінів, синтетичних каучуків; у легкій промисловості в процесі первинної оброблення вовни; в мікробіологічній промисловості в процесі екстрактивного очищення білково-вітамінного концентрату; в харчо-

вій промисловості для екстракцій харчових жирів, для екстракцій ефірних олив з ефірооливної сировини та інших технічних потреб.

Етилацетат отримують із ацетальдегіду за наявності каталітичної кількості алколяту алюмінію та етерифікацією оцтової кислоти етанолом. У промисловості етерифікацію ведуть за наявності сірчаної кислоти в колонах із зрошенням потрібною азеотропною сумішшю: етилацетат – 83,2 %, вода – 7,8 %, етанол – 9 %. Застосовують етилацетат як розчинник для нітроцелюлози, целюлоїда, алкідних, вінілових, полівінілацетатних смол й ін. У суміші зі спиртом – для розчинення ацетилцелюлози, як розчинник для лаків, а також як желатинувальна речовина у виробництві вибухових речовин. Його також застосовують для екстракції оцтової кислоти з водних розчинів, використовують у харчовій промисловості для виготовлення фруктових есенцій, в хімічній промисловості – для отримання ацетооцтового ефіру, адилацетону та інших сполук.

Ізопропанол використовують у хімічній та лакофарбовій промисловості як реагент та розчинник для отримання ізопропілового альдегіду, як антифриз та в складі суміші для синтезу антифризу. Останнім часом ізопропанол широко застосовують у складі рідин для обмивання скла. Циклопентанол використовують для виготовлення капролактаму, як розчинник у лакофарбовій та хімічній промисловості.

Для візуалізації даних щодо розміщення в Україні виробників та споживачів досліджуваних розчинників (а отже, і локалізації стоків, забруднених цими розчинниками) ми використовували базу даних "Незалежні виробники товарів та послуг" 2011 р., яка створена та розповсюджується російською компанією "Інформсистема". Дані візуалізації, сформованої нами бази даних виробників та споживачів розчинників на карті України, наведено на рис. 3.

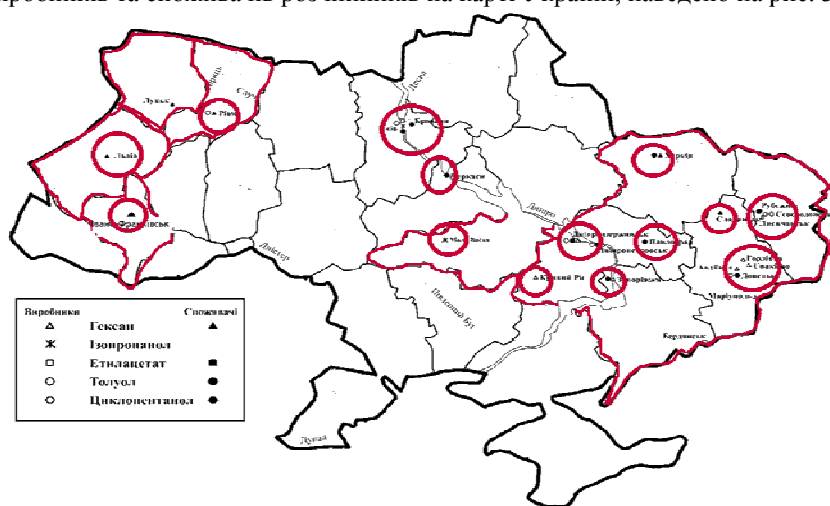


Рис. 3. Моніторинг підприємств-виробників та споживачів розчинників в Україні

Аналіз даних, представлених на рис. 3, свідчить, що виробники та споживачі досліджуваних органічних розчинників нерівномірно розміщені на території України. Відповідно нерівномірним на границях України є забруднення цими продуктами стічних вод у промислових масштабах. Практично вільною від забруднення органічними розчинниками є центральна, південна частина України та Крим. Відносно мало промислових забрудників розміщено в Західній Україні, причому всі вони є монозабрудниками.

Що до басейну Дніпра, то там знаходиться підприємства, стоки яких забруднені органічними розчинниками, часто в композиції 2 чи 3 розчинників. Багато підприємств, стоки яких містять органічні розчинники, розміщені в індустріально розвиненому Донбасі. І в цьому районі стоки часто містять декілька органічних розчинників-забрудників. Якщо аналізувати випадки, коли стоки забруднені одним забрудником, то видно, що переважно цим забрудником є гексан. Результати проведеного моніторингу стоків, забруднених органічними забрудниками, свідчать про актуальність досліджень щодо розроблення та впровадження технологій очищення стоків від одного або декількох органічних розчинників-забрудників для забезпечення екологічної безпеки України.

Радіоактивні матеріали та джерела іонізуючого випромінювання широко використовуються в ядерно-енергетичній індустрії, медицині, багатьох галузях промисловості та наукових дослідженнях, відповідно в менших чи більших масштабах утворюються рідкі радіоактивні відходи (РРВ) у кожній із цих областей. РРВ можуть утворюватися внаслідок порушення правил поводження з радіоактивними матеріалами, розгерметизації контейнерів з джерелами іонізуючого випромінювання, у процесі проведення дезактиваційних робіт та знімання з експлуатації ядерних установок.

Радіоактивні водні розчини становлять понад 99 % всіх утворених РРВ, тому далі як РРВ будемо розглядати саме гомогенні водні розчини неорганічних речовин, забруднені радіоактивними речовинами.

За об'ємною активністю РРВ класифікують таким чином:

- 1) низькоактивні РРВ – активність менше ніж $3,7 \cdot 10^5$ Бк/л;
- 2) середньоактивні РРВ – активність $3,7 \cdot 10^5$ – $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк/л;
- 3) високоактивні РРВ – активність понад $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк/л.

Обсяги утворення низько- та середньоактивних відходів становлять 95-99 % від загального об'єму утворюваних РРВ. До високоактивних відходів здебільшого відносять відпрацьоване ядерне паливо (ВЯП) або продукти його перероблення. В Україні поводження з високоактивними відходами обмежується охолодженням ВЯП, направленням його на переробку в Російську Федерацію або зберіганням у сухих сховищах ВЯП.

Потенційна радіоекологічна небезпека в регіонах України формується внаслідок діяльності таких підприємств:

- 1) зона відчуження Чорнобильської атомної електростанції (ЧАЕС);
- 2) атомні електростанції;
- 3) державне об'єднання "Радон" (УкрДО"Радон");
- 4) урановидобувна та переробна промисловість;

- 5) навчальні та науково-дослідні установи з дослідницькими реакторами та нейтронними пришвидшувачами;
- 6) медичні та промислові підприємства, що використовують у своїй діяльності джерела іонізуючого випромінювання.

Синтез неорганічних сорбентів пов'язаний зі складними та ресурсозатратними операціями, потребує дорогого устаткування та реагентів, що істотно впливає на їх вартість та унеможливає їх застосування для вирішення проблем, пов'язаних із переробкою великих об'ємів РРВ. Зважаючи на економічні аспекти, особливої уваги заслуговують сорбенти на основі природної сировини. На основі проведених моніторингових та експериментальних досліджень ми пропонуємо класифікацію, в основі якої закладені шляхи використання природних та модифікованих природних сорбентів залежно від виду та концентрації забрудника в стічних водах (рис. 4) [8-10].



Рис. 4. Класифікація використання природних та модифікованих сорбентів у технологіях очищення стічних вод від забрудників II-IV класу небезпеки.

Висновки. За результатами моніторингу забрудників стічних вод запропоновано класифікацію використання природних та модифікованих сорбентів у технологіях очищення стічних вод від забрудників II-IV класу небезпеки, яка дає змогу вибрати не тільки оптимальний вид сорбенту для нейтралізації забрудника, але й один зі способів модифікування монтморилонітових порід з метою підвищення ступеня сорбції і відповідно зменшення вторинно забруднення навколишнього середовища відпрацьованими сорбентами.

Література

1. Зинюк О.Р. Основи колористики і хімії барвників : курс лекцій / за ред. О. Поліщука / О.Р. Зинюк. – Львів : Вид-во ЛДУ ім. Івана Франка, 1997. – 330 с.
2. Jiuhui Qu. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review / Qu. Jiuhui // Journal of Environmental Sciences. – 2008. – Vol. 20. – Pp. 1-13.
3. Poroikov V. Computer-aided prediction of biological activity spectra. Application for finding and optimization of new leads / V. Poroikov, D. Filimonov // Rational Approaches to Drug Design, Eds. H.-D. Holtje, W. Sippl, Prous Science, Barcelona, 2002. – Pp. 403-407.

4. Манк В.В. Про можливість використання природних дисперсних мінералів для відбілювання соняшникової олії / В.В. Манк, І.І. Марцін, Л.В. Фіалковська // Хімічна промисловість України : наук.-виробн. журнал. – 1997. – № 4. – С. 30-33.
5. Овчаренко Ф.Д. Ионный обмен и поверхностные явления на дисперсных минералах / Ф.Д. Овчаренко // В кн: Успехи коллоидной химии. – М. : Изд-во "Наука", 1973. – С. 67-77.
6. M. Maliovaný Experience of using natural dispersible adsorbents of Ukraine for cleaning industrial drains / M. Maliovaný, Y. Gumnitsky, M. Sannikov // Mikrozanieczyszczenia w srodowisku w swietle przepisow unii europejskiej : mater. konf. – Ustron. – 2000. – Pp. 90-93.
7. Троцький В.І. Використання хімічно – активованих цеолітів для поглинання високомолекулярних органічних сполук / В.І. Троцький, Я.М. Ханік, С.Г. Ягольник // Біотехнологія. Освіта. Наука : зб. тез II Всеукра. наук.-практ. конф. – Львів, 6-8 жовтня 2004 р. – 2004. – С. 76.
8. Petrova M.A. Sorption of Sr on Clay Minerals Modified with Ferrocyanides and Hydroxides of Transition Metals / M.A. Petrova, I.M. Krip, A.G. Flawers, T.V. Shimchuk, I.M. Petryshka // Radiochemistry. – 2008. – Vol. 50, № 5. – Pp. 502-507.
9. Петрушка І.М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции красителя анионного красного 8С на глауконите / И.М. Петрушка, Я.М. Гумницкий, М.С. Мальований // Теоретические основы химической технологий. – 2012. – Т. 46, № 6. – С. – 1-5.10.
10. Петрушка І.М. Сумісний помел та кислотне модифікування бентонітів з ціллю отримання сорбента для очищення рідинних середовищ від органічних забрудників. / І.М. Петрушка, М.С. Мальований // Вісник Кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського". – 2012. – № 2(73). – С. 167-170.

Мальований М.С., Петрушка І.М., Малик Н.Ю., Петрушка К.І. Перспективність використання природних сорбентів для забезпечення екологічної безпеки водно-ресурсного потенціалу держави

Определены основные направления использования природных дисперсных сорбентов для очистки сточных вод от органических красителей, растворителей и радионуклидов. Предложена классификация методов модифицирования монтморилонитовых пород в зависимости от вида и концентрации загрязнителя для нейтрализации загрязняющих веществ II-IV классов опасности.

Ключевые слова: сорбенты, адсорбция, красители, растворители, радионуклиды, экологическая безопасность.

Maloyanyy M.S., Petrushka I.M., Malyk N.Yu., Petrushka K.I. Perspective of using natural sorbents for environmental safety vodnoresursnogo state capacity

The main uses of natural dispersed adsorbents for wastewater treatment of organic dyes, solvents and radionuclides. A classification of methods for modifying montmorillonite breeds depending on the type and concentration of the pollutant to neutralize contaminants 2-4th class of danger.

Keywords: sorbents, adsorption, dyes, solvents, radionuclides, environment.

УДК 628.043

Доц. Л.В. Савчук, канд. техн. наук –
НУ "Львівська політехніка"

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ПОБУТОВИХ СТОКІВ ВІД ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Досліджено процеси очищення стічних вод різноманітного походження від органічних сполук. Встановлено можливість використання біологічних процесів очищення: анаеробного, аноксидно-аеробного окремо, або одночасно анаеробно-аноксидно-аеробного та залежність ефективності очищення від тривалості процесу.

Ключові слова: стічні води, біологічне очищення, анаеробні, аноксидні, аеробні процеси, хімічне споживання кисню.